



REC'D 19 NOV 2003
WIPO PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 27 OCT. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

CERTIFIED COPY OF Martine PLANCHE
PRIORITY DOCUMENT

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W /260899

REMISE DES PIÈCES DATE 26 JUIL 2002 LEU 75 INPI PARIS F N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI		Réervé à l'INPI 0209592 26 JUIL 2002		NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE ATOFINA Mr SARRAF Tarek - Département Propriété Industrielle 4-8, Cours Michelet La Défense 10 92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX		
Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i> AM 1875 TS/PC						
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input checked="" type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie 1603 <i>du 26/07/02</i>						
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes				
<input checked="" type="checkbox"/> Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>				
<input type="checkbox"/> Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>				
<input type="checkbox"/> Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>				
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° N°	Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>		Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N°	Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>			
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITION ADHESIVE POUR MILIEU A BASE DE COPOLYMERES A BLOCS COMPORTANT AU MOINS UN BLOC HYDROPHILE.						
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »				
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »				
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA				
Prénoms						
Forme juridique		S.A.				
N° SIREN		1 3 . 1 . 9 . 6 . 3 . 2 . 7 . 9 . 0 .				
Code APE-NAF		1				
Adresse	Rue		4-8, Cours Michelet			
	Code postal et ville		92800	PUTEAUX		
Pays		FRANCE				
Nationalité		FRANCAISE				
N° de téléphone (facultatif)		01.49.00.80.80				
N° de télécopie (facultatif)		01.49.00.80.87				
Adresse électronique (facultatif)						

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES		Réervé à l'INPI
DATE		25 JUIL 2002
LIEU		75 INPI PARIS F
N° D'ENREGISTREMENT		0209592
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		

DB 540 W /260599

6 MANDATAIRE			
Nom		SARRAF	
Prénom		Tarek	
Cabinet ou Société		ATOFINA	
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		10633	
Adresse	Rue	4-8, Cours Michelet	
	Code postal et ville	92800	PUTEAUX
N° de téléphone (facultatif)		01.49.00.8187	
N° de télécopie (facultatif)		01.49.00.80.87	
Adresse électronique (facultatif)		tarek.sarraf@atofina.com	
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input checked="" type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI  MME BLANGANEAUX	

La présente invention se rapporte au domaine des copolymères à blocs, particulièrement au domaine des copolymères à blocs ayant au moins un bloc hydrophile et plus particulièrement à l'utilisation de tels copolymères dans les formulations adhésives notamment les formulations adhésives efficaces aussi bien à sec qu'en milieu humide.

Les formulations adhésives de l'invention peuvent être utilisées en milieu humide en particulier pour tout ce qui concerne l'adhésion sur la peau pour des nombreuses applications médicales (patch, prothèses) ou paramédicales (pansements) qui doivent adhérer même après un passage dans l'eau ainsi que dans la préparation d'étiquettes.

Les solutions actuelles dans le domaine de l'adhésion en milieu humide sont de type gomme acrylique (hot melt ou latex) polyacétate de vinyle, polyvinylpyrrolidone, silicones ou polyurethane. La plupart de ces produits nécessitent une réticulation chimique de type liaison hydrogène, réticulation UV, réticulation peroxydique ou réticulation humide dans le cas des silanes. Notons qu'un des paramètres clés pour proposer une formulation adhésive destinée à une application cutanée réside dans le fait que l'utilisation de solvants non biocompatibles n'est pas permise ; toutes les solutions évoquées pour créer un adhésif se font soit en fondu (Hot melt) soit par réaction in vivo.

Une autre solution envisageable pour éviter l'emploi de solvant consiste à utiliser les copolymères à blocs qui du fait de leur structure présentent à température d'usage les caractéristiques des matériaux réticulés. De manière générale les copolymères à blocs utilisés dans le domaine des formulations adhésives sont de type styrénique/diènique. Or les monomères styréniques et dièniques sont hydrophobes et lorsqu'on s'en sert pour coller des substrats en milieu humide, l'eau vient empêcher un bon contact des surfaces des substrats avec l'adhésif. Des copolymères tout acryliques ont aussi été envisagés (Mancinelli P.A. Seminar Proceeding (Pressure Sensitive Tape Council), 2-5 May 1989, 161-181,) mais l'hydrophobie des acrylate et méthacrylate ne permet pas d'adhésion en milieu humide.

Le problème que cherche à résoudre l'invention est donc de trouver des formules de copolymères à blocs susceptibles d'entrer dans des formulations adhésives collant aussi bien en milieu sec qu'en milieu humide.

La demanderesse a trouvé que la solution aux problèmes évoqués précédemment réside dans l'utilisation dans les formulations adhésives d'un copolymère à blocs ayant au moins un bloc fortement hydrophile et au moins un bloc hydrophobe ou très peu hydrophile.

Par très peu hydrophile, la demanderesse entend des blocs dont la capacité d'absorption d'eau w_{∞} , comme définie plus loin, est inférieure à 20% de préférence inférieure à 10%.

Le bloc hydrophile est rigide et constitue la phase minoritaire dispersée dans 5 des nanodomains (capsules, cylindres ou lamelles) alors que le bloc hydrophobe a un caractère élastomère et constitue la phase continue.

En effet la demanderesse a d'abord constaté que pour un adhésif de type copolymère à blocs, la phase continue qui permet l'adhésion est en général une phase hydrophobe car il n'existe pas de monomères vraiment hydrophiles et 10 élastomères (exception faite de l'acrylate de méthoxyéthyle, que la demanderesse a écarté du champ de ses investigation du fait de sa toxicité). De ce fait l'adhésion en milieu humide est rendue difficile. De manière surprenante, la demanderesse s'est aperçue que des domaines de polymères hydrophiles nanodispersés dans la matrice hydrophobe permettent de rendre le matériau collant même en milieu humide.

15 En effet, dans un matériau nanostructuré dont la phase dure est minoritaire et hydrophile, l'eau pénètre très rapidement la structure en allant plastifier les domaines hydrophiles. L'élastomère hydrophobe qui吸吸 en moyenne de 1 à 2 % en poids d'eau ne confine pas l'eau entre les deux surfaces à coller mais la véhicule vers les domaines hydrophiles qui agissent comme des éponges. La nanostructuration 20 demeure malgré la plastification de ces domaines ce qui maintient les propriétés viscoélastiques du matériau et donc ses propriétés adhésives.

La demanderesse a montré comme expliqué plus loin que ses copolymères à blocs confèrent aux formulations adhésives en milieu humide une adhésion très rapide, une perméabilité à l'eau élevée ainsi qu'une facilité de mise en œuvre sans 25 post réticulation.

Le premier objet de l'invention est une composition adhésive pour adhésion en milieu humide comprenant comme liant un copolymère à blocs ayant au moins un bloc hydrophile (B) rigide constituant la phase minoritaire dispersée sous la forme de nanodomains et au moins un bloc hydrophobe (A) à caractère élastomère ayant 30 une capacité d'absorption d'eau inférieure à 20%, constituant la phase majoritaire continue.

Les copolymères de l'invention répondent à la formule générale suivante :

$[(A)x-(B)]n$

35

dans laquelle x est compris entre 1 et 8, n est un entier compris entre 1 et 3, A et B représentent respectivement de 50 à 99 %, de préférence de 65 à 95 % en poids et de 1 à 50 % de préférence de 10 à 35% en poids du poids total du copolymère.

La masse moyenne en nombre (M_n) du copolymère est comprise entre 5000 g/mol et 300000 g/mol avec un indice de polydispersité compris entre 1.1 et 3.

Selon l'invention la force adhésive de la composition ou de la formulation dépend de la différence de capacité à absorber l'eau de chaque bloc désigné ci-après par w_∞ est estimée comme indiqué ci-après et exprimée en %.

Méthode pour déterminer w_∞ :

On prépare une couche mince d'un échantillon sec de polymère qu'on expose à une atmosphère à 98% d'humidité et thermostatée à 22°C. L'absorption d'eau est ensuite mesurée selon l'équation :

$$w(t) = \frac{m(t) - m^0}{m^0} \%$$

$m(t)$ désigne la masse de l'échantillon en fonction du temps, m^0 la masse initiale humide et w_∞ correspond alors au plateau de $w(t)$ atteint au bout d'un temps long. Dans le cas du polydiméthylacrylamide, l'absorption d'eau est de 113% tandis que celle du polyacrylate de butyle est de 1,6%. La diffusion de l'eau à travers un matériau suit alors une loi de Fick :

$$\frac{w(t)}{w_\infty} = \frac{4}{\pi} \cdot \left(\frac{D \cdot t}{\pi} \right)^{1/2}$$

Pour $w < 0,6 w_\infty$, où e désigne l'épaisseur de l'échantillon. Par exemple dans le cas du polydiméthylacrylamide, la diffusion D vaut $3.10^{-13} \text{ s}^{-1}$.

Selon l'invention l'optimum en terme de force adhésive est atteint avec un rapport $w_\infty (B) / w_\infty (A)$ supérieur à 1 de préférence supérieur à 10 et plus précisément supérieur à 40.

Selon le mode préféré de l'invention $w_\infty (A)$ est inférieur à 5 % et $w_\infty (B) / w_\infty (A)$ est supérieur à 20.

A présente une température de transition vitreuse ($T_g(A)$) inférieur à 30°C et de ce fait est qualifié par bloc à caractère élastomère. En revanche B doit présenter une T_g ($T_g(B)$) supérieur à 50°C. Préférentiellement $T_g(A)$ est comprise entre -120°C et 0°C, $T_g(B)$ est comprise entre 20°C et 160°C

Les copolymères de l'invention peuvent être obtenus par les techniques classiques de polymérisation en solution organique ou aqueuse, en émulsion ou en masse comme décrit dans International Journal of Adhesion & Adhesives 22,37-40 (2002). Ils sont de préférence préparés par polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) en solution ou en masse.

D'autres techniques sont possible mais plus sensibles aux fonctions réactives des monomères telle que les amides (par exemple par la polymérisation anionique). L'avantage de la PRC est d'être très tolérante pour le choix des monomères et c'est pour cela que la demanderesse a utilisé cette technique de synthèse.

5 Le mode de préparation préféré de l'invention est celui décrit dans la demande de brevet FR 99 01998 du 18 février 1999 publiée sous le numéro FR 2789991.

A est obtenu par la polymérisation d'au moins un monomère choisi dans le groupe contenant les monomères hydrophobes tels que les esters acryliques comme l'acrylate de butyle ou l(acrylate d'héxyle, les diènes conjuguées. Il est de 10 préférence l'acrylate de butyle.

B est obtenu par la polymérisation d'au moins un monomère choisi dans le groupe contenant les monomères hydrophiles tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique l'acrylamide, le diméthylacrylamide, la vinylpyrrolidone. Il est de préférence le diméthylacrylamide. Les sels monovalents d'acide acryliques ou 15 méthacryliques tels que les sels de sodium ou de lithium, sont aussi au nombre de ces monomères hydrophiles.

A et B peuvent contenir respectivement de restes de monomères hydrophiles et hydrophobes à condition que le rapport de leur capacité à absorber l'eau reste dans la fourchette définie précédemment.

20 La nanostructuration du copolymère est la résultante d'un ensemble de paramètres tels que la nature chimique et la longueur des séquences. Quelque soit le choix opéré pour A et B il est primordial que la nanostructuration soit conservée. Les considérations permettant de conserver la nanostructuration sont connues de l'homme du métier et on pourra se reporter à la référence : G. Holden & al dans 25 « Thermoplastic elastomers » 2^{ème} édition, Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna, New York, 1996.

Les compositions de l'invention contiennent en outre tous les additifs nécessaires à leur mise en forme ainsi que les additifs exigés par les applications. L'homme du métier sait choisir ces additifs comme il sait définir les conditions de 30 mise en œuvre en fonction de l'application visée.

De toutes les manières les compositions de l'invention ne demandent pas de post réticulation après leur mise en œuvre.

Les formulations adhésives de l'invention peuvent être utilisées en milieu humide en particulier pour tout ce qui concerne l'adhésion sur la peau pour des 35 nombreuses applications médicales (patch, prothèses.. ;) ou paramédicales (pansements) qui doivent adhérer même après un passage dans l'eau ainsi que dans le domaine de l'étiquetage.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Exemples :

Les exemples 1 à 9 sont selon l'invention. Les exemples 10 et 11 sont comparatifs.

La synthèse des copolymères PDMA-*b*-PAbu (poly(N,N-diméthylacrylamide)-bloc-polyacrylate de n-butyle) est effectuée en commençant par le bloc PDMA. Le PDMA est synthétisé par polymérisation radicalaire contrôlée (PRC). L'agent de contrôle c'est le N-tert-butyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl-propyl nitroxide désigné ci-après par SG1.

10 Purification des réactifs

Le poly(N,N-diméthylacrylamide) est stocké dans un dessiccateur sous vide ou sous azote. L'acrylate de n-butyle est cryodistillé sur hydrure de calcium et conservé au réfrigérateur dans une burette graduée avec rodage sous azote.

15 L'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) est recristallisé dans l'éther et séché sous vide avant d'être stocké au réfrigérateur dans un ballon sous azote.

Le SG1 (83 et 90%) est utilisé comme livré.

Les solvants pour la précipitation sont de la qualité d'analyse et utilisés sans purification.

20 Synthèse

Les masses calculées (voir ci-dessous) du macroamorceur (PDMA) et du SG1_{exc} sont introduites dans un schlenk muni d'un barreau aimanté. Le schlenk est branché à la burette, celle-ci est mise sous légère surpression d'azote afin d'ajouter le volume souhaité de monomère. Le milieu réactionnel est bien homogénéisé et 25 soumis à 3-4 cycles vide (schlenk plongé dans de l'azote liquide) / azote, pour enlever toute trace d'oxygène. Le schlenk est ensuite plongé dans un bain d'huile à 110°C.

30 Le polymère obtenu est dissous dans du THF, précipité dans un mélange méthanol / eau = 2 / 1 à 0°C et ensuite filtré avec un fritté (no. 4, à 0°C). Dans les cas où une partie de copolymère passe le fritté, le filtrat est centrifugé (10 000 t/min, 10 min, température ambiante).

Le résidu est séché dans une étuve à 40°C sous vide (on ne dépassera pas 50°C !) pendant 2-3 jours.

35 Calcul des masses

Les masses calculées du PDMA et du SG1 dépendent de la masse totale *m* et de la masse moyenne en nombre *M_n* visées du copolymère ainsi que de la conversion. Ces trois paramètres doivent être choisi en premier (voir paragraphe ci-

dessus). Les chaînes sont « protégées » par le SG1. Cependant, pour maintenir les indices de polymolécularité aussi petites que possible, il est recommandé d'ajouter un excès de SG1. Ensuite la masse m_{bl1} du premier bloc et la masse m_{SG1} du SG1 sont calculées comme suit :

5 - Masse du premier bloc :

Formule universelle :

10

$$m_{bl1} = \frac{M_{bl1} \times V_{mono_bl2+solv} \times d_{mono_bl2} \times conv.}{M_{n_{bl2} visée} \times n_{radicaux}}$$

avec :

m_{bl1}	= masse bloc 1
M_{bl1}	= masse moyenne en nombre
$V_{mono_bl2+solv}$	= volume monomère bloc 2 plus volume solvant
d_{mono_bl2}	= densité du monomère bloc 2
$n_{radicaux}$	= nombre des radicaux par molécule amorceur
conv.	= taux de conversion ($n_{monomer t=0} / n_{monomer t=0}$)

15

Ici :

20

$$m_{PDMA} = \frac{M_{n_{PDMA}} \times m_{Abu} \times conv.}{M_{n_{Abu} visée}}$$

- Masse du SG1 en excès :

On utilisera de préférence les ratios des concentrations
 $[SG1_{exc}] / [(macro-)amorceur] = 0,2-1,0$

Ici :

25

$$m_{SG1} \approx 293 \times (\text{« ratio »}) \times m_{PDMA} / M_{n_{PDMA}}$$

Les caractéristiques des produits obtenus sont résumées dans le tableau 1.

30 Application : résultats applicatifs.

A/ Préparation des formulations adhésives

Les adhésifs sont préparés de la manière suivante :

- 450 μL d'une solution à 15 % de copolymère dans le dioxane sont déposés sur une plaque en aluminium anodisé ($2.5 \times 2.5 \times 0.1$ cm). Une résine tackifiante ou plastifiante peut être ajoutée à la solution selon des proportions connues de l'homme de l'art.

5 - le solvant s'évapore pendant deux jours à température ambiante (sous une boîte de Pétri) avant de le sécher complètement dans une étuve sous vide à 50 °C pendant deux jours supplémentaires.

Les films ainsi obtenus ont une épaisseur de $90 \pm 10 \mu\text{m}$.

B/ Description de la méthode de mesure de l'adhésion

10 Les propriétés de tack des copolymères sont mesurées sur surface sèche et humide par la méthode du *probe tack test*. Elle consiste en :

- une étape de compression : on approche un indenteur de l'adhésif jusqu'à atteindre une force de contact nominale F_c .
- une étape de relaxation : on laisse l'adhésif relaxer pendant un temps de contact t_c à épaisseur constante.
- une étape de traction : on éloigne l'indenteur à vitesse constante v .

20 Les expériences ont été réalisées avec une machine de traction commercialisée par la société Zwick. Un moteur permet le déplacement vertical de l'indenteur. Ce dernier est relié à un capteur de force de 100 N fixé à une traverse. Le capteur de force ainsi qu'un capteur de position nous donnent accès à chaque instant (t) à la force et à la position de la traverse. Les expériences sont réalisées à température ambiante, $F_c = 35 \text{ N}$, $t_c = 100 \text{ s}$ et $v = 10 \text{ mm/min}$.

25 L'indenteur utilisé est un cylindre de surface plane (7 mm de diamètre) en inox. Lors des mesures sur surface humide, l'indenteur est trempé dans un bécher rempli d'eau distillée de telle sorte qu'une goutte recouvre toute sa surface.

30 Les courbes de tack représentent uniquement la partie relative à la séparation du lien dans les coordonnées contrainte-déplacement. La contrainte σ est obtenue en normalisant la force par l'aire de contact. Cette dernière est déterminée en mesurant, une fois l'expérience terminée, l'aire de la trace laissée par l'indenteur sur l'adhésif. Le déplacement d est celui de l'indenteur.

35 L'énergie de tack G correspond à l'intégrale de la courbe en coordonnées contrainte-déplacement et représente l'énergie nécessaire à fournir pour rompre le lien adhésif.

1. Mesure de l'adhésion en milieu sec

Les résultats sont données dans le tableau 1

La comparaison des échantillons préparés en 1 avec un polyacrylate de butyle (PABu) homopolymère montre l'importance de la nanostructuration pour obtenir la propriété d'adhésion. La comparaison avec la formulation à partir de copolymère 5 triblocs de type Kraton (SBS) montre qu'en milieu sec les copolymères diblocs préparés en 1 sont moins adhésifs qu'une formulation tribloc.

2. Mesure de l'adhésion en milieu humide :

10 Les résultats sont données dans le tableau 1

La comparaison montre que les formulations à base de copolymères 2 ou 3 deviennent plus collantes que la formulation témoin à base de SBS.

Tableau 1 : caractéristiques des produits testés et résultats obtenus :

N° de l'essai	RESULTATS ADHESION		milieu sec		Milieu humide
	Mn copolymère	Indice de polydispersité	Module (G/cm ²)	type	Module(G/cm ²)
1	83000	1.20	120	Cohésive	
2	73000	1.29	120	Cohésive	245
3	158000	1.40	380	Adhésive	125
4	54400		100	Cohésive	
5	63000		100	Cohésive	
6	72000		110	Cohésive	
7	94000		180	Cohésive	
8	75000		120	Cohésive	
9	85000		135	Cohésive	
10 : SBS			600	Adhésive	25
11 : PABu	65000	1.2	40		

REVENDICATIONS

1. Composition adhésive pour adhérer en milieu humide comprenant comme liant un copolymère à blocs ayant au moins un bloc hydrophile (B) rigide constituant la phase minoritaire dispersée sous la forme de nanodomains et au moins un bloc hydrophobe (A) à caractère élastomère constituant la phase majoritaire continue dont la capacité d'absorption d'eau w_∞ (A) est inférieure à 20%.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que w_∞ (A) est inférieure à 10% et de préférence inférieure à 5%.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que les capacités d'absorption d'eau de A w_∞ (A) et de B w_∞ (B) sont telles que le rapport w_∞ (B)/ w_∞ (A) est supérieur à 1 et de préférence supérieur à 20.

4. Composition selon la revendication 3 caractérisée en ce que w_∞ (A) est inférieur à 5 et w_∞ (B)/ w_∞ (A) est supérieur à 20.

5. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que ledit copolymère répond à la structure générale suivante

$[(A)x-(B)]n$ dans laquelle x est compris entre 1 et 8, n est un entier compris entre 1 et 3, A et B représentant respectivement de 50 à 99 %, de préférence de 65 à 95 % en poids et de 1 à 50 % de préférence de 10 à 35% en poids du poids total du copolymère, la masse moyenne en nombre (M_n) du copolymère étant comprise entre 5000 g/mol et 300000 g/mol avec un indice de polydispersité compris entre 1.1 et 3.

6. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que A présente une température de transition vitreuse ($T_g(A)$) inférieur à 30°C et de préférence comprise entre -120°C et 0°C.

7. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que B présente une température de transition vitreuse ($T_g(B)$) supérieur à 50°C et de préférence comprise entre 20°C et 160°C.

8. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que A est obtenu par la polymérisation d'au moins un

monomère hydrophobe choisi dans le groupe contenant les acrylates à chaîne longue tel que l'acrylate de butyle, l'acrylate d'hexyle ou les monomères diéniques.

9. Composition selon la revendication 8 caractérisée en ce que le monomère hydrophobe est l'acrylate de butyle.

10. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que B est obtenu par la polymérisation d'au moins un monomère choisi dans le groupe contenant les monomères hydrophiles tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acrylamide, le diméthylacrylamide....

11. Composition selon la revendication 10 caractérisée en ce que le monomère hydrophile est le diméthylacrylamide.

12. Utilisation de la composition selon l'une quelconques des revendications précédentes dans les formulations des applications médicales telles que patch ou prothèses.

13. Utilisation de la composition selon l'une quelconques des revendications 1 à 11 dans les formulations pour les applications paramédicales tels que pansements.

14. Utilisation de la composition selon l'une quelconques des revendications 1 à 11 dans les formulations pour étiquettes.

15. Patch contenant comme couche adhésive une composition selon l'une des revendications 1 à 11.

16. Prothèse contenant comme couche adhésive une composition selon l'une des revendications 1 à 11.

17. Pansement contenant comme couche adhésive une composition selon l'une des revendications 1 à 11.

18. Etiquettes contenant comme couche adhésive une composition selon l'une des revendications 1 à 11.

monomère hydrophobe choisi dans le groupe contenant les acrylates à chaîne longue tel que l'acrylate de butyle, l'acrylate d'hexyle ou les monomères diéniques.

9. Composition selon la revendication 8 caractérisée en ce que le monomère hydrophobe est l'acrylate de butyle.

10. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que B est obtenu par la polymérisation d'au moins un monomère choisi dans le groupe contenant les monomères hydrophiles tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acrylamide, le diméthylacrylamide.

11. Composition selon la revendication 10 caractérisée en ce que le monomère hydrophile est le diméthylacrylamide.

12. Utilisation de la composition selon l'une quelconques des revendications précédentes dans les formulations des applications médicales telles que patch ou prothèses.

13. Utilisation de la composition selon l'une quelconques des revendications 1 à 11 dans les formulations pour les applications paramédicales tels que pansements.

14. Utilisation de la composition selon l'une quelconques des revendications 1 à 11 dans les formulations pour étiquettes.

15. Patch contenant comme couche adhésive une composition selon l'une des revendications 1 à 11.

16. Prothèse contenant comme couche adhésive une composition selon l'une des revendications 1 à 11.

17. Pansement contenant comme couche adhésive une composition selon l'une des revendications 1 à 11.

18. Etiquettes contenant comme couche adhésive une composition selon l'une des revendications 1 à 11.



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété Intellectuelle - Livre VI



N° 11235*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../3...

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)	AM 1875 TS/PC		
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL			
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITION ADHESIVE POUR MILIEU HUMIDE A BASE DE COPOLYMERES A BLOCS COMPORTANT AU MOINS UN BLOC HYDROPHILE.			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
<p>ATOFINA 4-8, cours Michelet 92800 PUTEAUX FRANCE</p>			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		GUERRET	
Prénoms		Olivier	
Adresse	Rue	6, route du Lac	
	Code postal et ville	64230	MAZEROL
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		EL BOUNIA	
Prénoms		Nour Eddine	
Adresse	Rue	24, avenue du Dr Dhers	
	Code postal et ville	64300	ORTHEZ
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		POIVET	
Prénoms		Sylvia	
Adresse	Rue	8 bis, cours de la Libération	
	Code postal et ville	33000	BORDEAUX
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
Tarek SARRAF			



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11235*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2.../3..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W/260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)	AM 1875 TS/PC	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITION ADHESIVE POUR MILIEU HUMIDE A BASE DE COPOLYMERES A BLOCS COMPORTANT AU MOINS UN BLOC HYDROPHILE.		
LE(S) DEMANDEUR(S) : ATOFINA 4-8, cours Michelet 92800 PUTEAUX FRANCE		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).		
Nom		NALLET
Prénoms		Frédéric
Adresse	Rue	20, rue Giner-de-los-Rios
	Code postal et ville	33800 BORDEAUX
Société d'appartenance (facultatif)		
Nom		FABRE
Prénoms		Pascale
Adresse	Rue	81, quai des Chartrons
	Code postal et ville	33000 BORDEAUX
Société d'appartenance (facultatif)		
Nom		PAPON
Prénoms		Eric
Adresse	Rue	Peyrou
	Code postal et ville	33350 SAINT MAGNE DE CASTILLON
Société d'appartenance (facultatif)		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
Tarek SARRAF 		



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

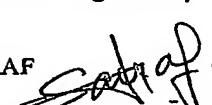


DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 3.../3...

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)	AM 1875 TS/PC
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITION ADHESIVE POUR MILIEU HUMIDE A BASE DE COPOLYMERES A BLOCS COMPORTANT AU MOINS UN BLOC HYDROPHILE.	
LE(S) DEMANDEUR(S) : ATOFINA 4-8, cours Michelet 92800 PUTEAUX FRANCE	
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).	
Nom GNANOU Prénoms Yves Adresse Rue 86, rue du Général Chanzy Code postal et ville 33400 TALENCE	
Société d'appartenance (facultatif)	
Nom SCHIERHOLZ Prénoms Kai Adresse Rue 49, rue Saint Rémi Code postal et ville 33000 BORDEAUX	
Société d'appartenance (facultatif)	
Nom Prénoms Adresse Rue Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)	
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Tarek SARRAF 	

PCT Application
FR0302293

